

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-138245

(43)Date of publication of application : 31.05.1996

(51)Int.Cl.

G11B 7/00

B41M 5/26

G11B 7/24

G11B 7/24

(21)Application number : 06-271411

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 04.11.1994

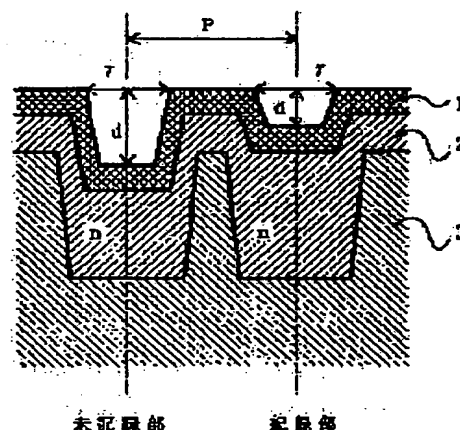
(72)Inventor : SUZUKI YUUKI

## (54) OPTICAL RECORDING METHOD AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an optical recording medium having a high recording modulation rate in spite of a slight change rate in the film thickness before and after recording, has a large margin in the film thickness of film formation and is reloadable by detecting the change in the film thickness by irradiation of a recording layer with recording light as a phase difference.

**CONSTITUTION:** The optical recording medium formed by laminating at least a dielectric layer, the recording layer 2 contg. a light absorber and a reflection layer 1 in this order on a transparent substrate 3 having guide grooves is irradiated with the recording light from the transparent substrate 3 side, by which the light is condensed onto the guide grooves of a groove width (r). The film thickness of the recording layer 2 is changed by the condensed light, by which the depth (d) of the groove parts is changed. As a result, the phase difference of the light arriving at the reflection layer 1 is generated before the photoirradiation and after the photoirradiation and the change in the reflected light quantity is read by this phase difference. Then, the optical recording medium having a high recording modulation rate in spite of a slight change rate in the film thickness before and after recording, has the large margin in the film thickness of film formation and is reloadable is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-23925

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 11.12.2003

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-138245

(43) 公開日 平成8年(1996)5月31日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/00		K 9464-5D		
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D		
	5 2 1 Z	7215-5D		
		7416-2H		
			B 4 1 M 5/26	Y
			審査請求 未請求	請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-271411  
(22) 出願日 平成6年(1994)11月4日

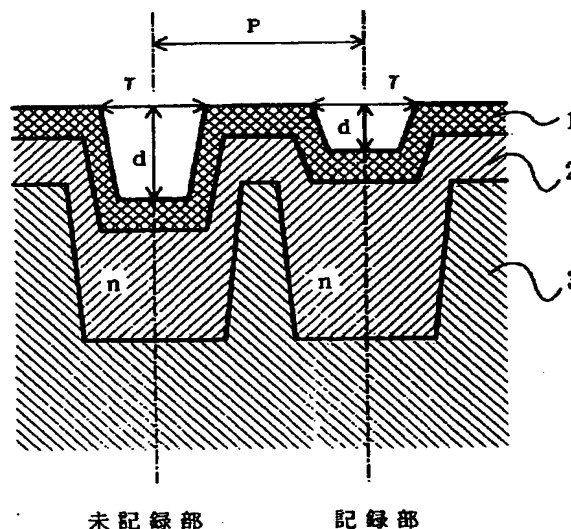
(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72) 発明者 鈴木 夕起  
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 光記録方法及び光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む記録層、反射層の順に積層した光記録媒体に、透明基板側から記録光を照射して案内溝上に集光し、集光した光により記録層の膜厚を変化させて該溝部の深さを変化させることにより、光照射前と光照射後とで反射層に到達する光の位相差を生じさせ、該位相差によって反射光量の変化を読み取ることを特徴とする光記録方法及びそれに用いる光記録媒体。

【効果】 記録前後の膜厚の変化量が微小であっても大きな記録変調度を有し、成膜の膜厚マージンの大きい書換え可能な光記録方法および光記録媒体を提供することができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む記録層、反射層の順に積層した光記録媒体に、透明基板側から記録光を照射して案内溝上に集光し、集光した光により記録層の膜厚を変化させて該溝部の深さを変化させることにより、光照射前と光照射後とで反射層に到達する光の位相差を生じさせ、該位相差によって反射光量の変化を読み取ることを特徴とする光記録方法。

【請求項 2】 光照射前後の溝部の深さの変化を、位相差によって読み取られる反射率変化が 50% 以上になるように調整することを特徴とする請求項 1 に記載の光記録方法。

【請求項 3】 案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む記録層、反射層の順に積層した光記録媒体であって、該記録層は、ハードセグメントとソフトセグメントからなる高分子材料からなり、該高分子材料は膜厚 20  $\mu\text{m}$  ~ 600  $\mu\text{m}$  の膜としたときの動的弾性率が  $T_g \pm 10^\circ\text{C}$  の温度領域で 5 倍以上変化し、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $80^\circ\text{C}$  以上であり、且つ該記録層の膜厚が 2000  $\text{\AA}$  ~ 8000  $\text{\AA}$  であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 4】 光吸収体が、主減量開始温度が  $250^\circ\text{C}$  以上の有機色素であることを特徴とする請求項 3 に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録方法及びそれに用いる光記録媒体に関し、特にレーザー光により記録、消去する光記録方法及びそれに用いる光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、レーザー光を光源とした光ディスクが種々開発されており、その中で安価で書換えのできる光ディスクとして、いくつかの提案がなされている。例えば、形状記憶樹脂を用いた書換え型光ディスクについては、特開平 4-8583 号公報、特開平 4-10981 号公報、特開平 3-256241 号公報、特開平 3-16429 号公報等で提案されており、該光ディスクの記録方法は、凸部形成、バンプ形成によるものが主である。

【0003】 また、形状記憶樹脂を用いない光ディスクには、主として凹部形成による記録方法が用いられており、特開昭 58-175153 号公報、特開昭 63-164042 号公報、特開平 2-96942 号公報、特開平 1-307924 号公報、Jap. J. A. P., 22 (2) 340, A. P. L., 52 (2) 1777 等に記載されている。

【0004】 形状記憶樹脂を用いた光ディスクにおいては、通常、形状記憶樹脂そのものの熱膨張による形状変

2

化とその回復を記録-消去の原動力として用いるか、下層の熱膨張による形状変化を形状記憶樹脂層の形状回復力で記録-消去とするという方法が用いられているが、従来のものは、いずれも鏡面に凸部を形成する記録方法であり、形成された凸部の中心の陥没や、変形の大きさが制御できないという問題があった。また、消去光と記録光を別々にしなければならず、安価な媒体という目的にも合致しにくいものであった。

【0005】 また、形状記憶樹脂を用いない光ディスクは、通常、ポリスチレン、ポリアミド、ポリプロピレン等の結晶性の熱可塑性樹脂を用いて変形層を形成し、軟化点以上の温度での変形を記録の反射率コントラストの起源としている。変形層の上に、変形保持層を積層する場合もあるが、この場合には記録光と消去光を別々にする必要がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来の形状記憶樹脂を用いた光ディスクの記録方法（凸部形成、バンプ形成）において、形状記憶樹脂そのものの変形を記録機構として用いる場合には、変形時に弾性率が大きく低下するために、長パルス照射（長ビット記録）による凸部に陥没が生じ、再生波形が劣化することがある。また、記録パルス長の変化により形状記憶樹脂の膜の厚み方向の温度分布が変化するために、凸部の大きさが異なってしまう、記録媒体として必要な記録パルス長（周波数）に線形な再生波形の変化が得られず、高密度記録用途のパルス長記録方式による記録再生が困難となることがある。

【0007】 また、形状記憶樹脂を用いない光ディスクの記録方法（凹部形成）においては、従来、結晶性のポリスチレン、ポリアミド等の熱可塑性樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上での軟化により生じる形状記憶特性を用いているが、このような熱可塑性樹脂は、柔軟性が小さく、そのため、記録の感度が悪く、また、非可逆性を潜在的に有する物質の移動が起りやすいため、消去特性も悪く、記録消去の繰り返しによる劣化が生じやすいという欠点があった。また、記録層の膜厚の変化による反射率の変化を記録方法として用いる場合、通常、記録層の膜厚が 1000  $\text{\AA}$  以下であるか、記録層の反射率が極めて低い場合に、充分大きな記録変調度が期待される。しかしながら、前者では書換えが困難になることがあり、後者では、戻り光量が小さいため再生が困難となることがある。さらに、上記以外の膜厚の変化による反射率の変化の大きい条件を用いた場合は、ディスク内での反射率の均一性を得ることが極めて困難となる。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む高分子からなる記録層、反射層を積層した光記録媒体において、記録層の記録光照射による膜厚変化を位相差として検出することにより、大きな記録変調度が得られることを見い

10

20

30

40

50

出し、さらに、該方法に適した記録層の検討を行った結果、本発明に到達した。

【0009】即ち、本発明の第一の要旨は、案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む記録層、反射層の順に積層した光記録媒体に、透明基板側から記録光を照射して案内溝上に集光し、集光した光により記録層の膜厚を変化させて該溝部の深さを変化させることにより、光照射前と光照射後とで反射層に到達する光の位相差を生じさせ、該位相差によって反射光量の変化を読み取ることを特徴とする光記録方法、に

存するものであり、本発明の第二の要旨は、案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む記録層、反射層の順に積層した光記録媒体であって、該記録層は、ハードセグメントとソフトセグメントからなる高分子材料からなり、該高分子材料は膜厚20μm～600μmの膜としたときの動的弾性率が $T_g \pm 10^\circ\text{C}$ の温度領域で5倍以上変化し、ガラス転移温度( $T_g$ )が $80^\circ\text{C}$ 以上であり、且つ該記録層の膜厚が2000Å～8000Åであることを特徴とする光記録媒体、に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光記録方法は、案内溝を有する透明基板上に、少なくとも、誘電体層、光吸収体を含む高分子からなる記録層、反射層の順に積層した光記録媒体において、光吸収体が記録用レーザー光を吸収することによる発熱で記録層が変形し、その結果、溝部の深さが、見かけ上、変化することにより位相差が変化することを利用して記録の変調度を得ることを特徴とする。位相差を利用するためには、記録層全体の透過光量を充分取れるように、光吸収体の量を調整する必要がある。

【0011】案内溝部に入射した光の反射光量の計算については、論文が多数発表されている。例えば、J. Opt. Soc. Am. 69(1), (1979), p. 4、電気情報通信学会論文誌C-1, Vol. J72-C-1, No. 2, 86、電気情報通信学会論文誌 Vol. J73-C-1, No. 9, p. 551等において発表されているが、特に、基板側から案内溝に入射した光の反射光量の計算については、電気通信学会論文誌J66-C No. 5 p. 385に実用的な方法が記載されている。

【0012】それによると、溝の深さの変化による位相差により、反射光量は下記式で表される。

上式式中、 $R_0$ は記録部の複素反射率、 $n$ は記録層の屈

折率、 $d$ は溝深さ、 $p$ はトラックピッチ、 $\gamma$ は溝幅、 $\lambda$ は波長を表す。また、 $\sigma = \gamma/p$ 、 $\beta_1 = 2/\pi [\cos^{-1}(\lambda/p \cdot NA)]$ 、 $\beta_2 = 2/\pi [\cos^{-1}(\lambda/p \cdot NA) - 1/2 \sin \{2 \cos^{-1}(\lambda/p \cdot NA)\}]$ である。

【0013】図1は、上記パラメータとディスク部位の関係を示す図であり、1は反射層、2は記録層、3は基板である。図2は、溝深さ $d$ での溝幅 $\gamma$ と反射率の関係を示すグラフである。図3は、記録層の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。尚、各図中、 $n$ 及び $k$ は、それぞれ、記録層の屈折率及び消衰係数を表す。図2に示すように( $\lambda = 780\text{nm}$ ,  $p = 1.6\mu\text{m}$ ,  $NA = 0.55$ で計算)、溝部からの反射光量は、光照射(記録)による記録層の膜厚変化により大きく変化する。通常、ディスク特性としては、反射率を1とすると、好ましくは、 $1/(R_0^2) = 0.5$ 以上である(記録前後で、 $1/(R_0^2) = 0.5$ から1.0に変化した場合、変調度は50%ということになる)。図2から明らかに、 $\lambda = 780\text{nm}$ 、溝幅 $p = 0.6\mu\text{m}$ の場合には、例えば、記録前の溝部の深さ( $d$ )が900Åになるように成膜した場合、記録部の200Åの凸形成(記録後の溝部の深さ700Å)により、 $1/(R_0^2)$ が、0.342から0.531となり、36%の反射率変調度が得られる。同様に、記録による400Åの凸形成(記録後の溝部の深さ500Å)、500Åの凸形成(記録後の溝部の深さ400Å)、650Åの凸形成(記録後の溝部の深さ250Å)により、それぞれ、53%、56%、63%の変調度が得られる。

【0014】本発明方法に対して、膜厚の変化による反射率を大きくすると、成膜時の膜厚マージンが小さく、反射率の均一性を得ることが極めて困難となる。従って、通常は、図3に示される膜厚の範囲の中で、反射率変化ができるだけ小さい膜厚の範囲を選択する。その結果、再生のトラッキングが可能である10%以上の反射率を有し、且つ膜厚が2000Å以上の高分子に色素を溶解させた記録層を用いる場合には、200Å～800Åの凸形成で得られる反射率変調度は、高々、40%程度であり、ディスクとして好ましい50%以上の変調度を得ることは困難である。

【0015】また、記録を案内溝上でなく、案内溝間(ランド上)で行う場合には、同様にして、位相差を検出可能であるが、形状変化による散乱も同時に観測されやすく、光量変化が複雑な挙動を示す。また、書換え特性は、記録を溝上で行う方が、溝間で行うよりも良好であることから、案内溝上での記録が好ましい。本発明においては、記録光の照射により凸部を形成しても、凹部を形成してもよいが、記録部の消去特性の観点からは、凸部を形成した方が好ましい。記録は、案内溝上で、高いパワーのパルス光を短時間照射することにより行い、記録層の膜厚の中心近傍が記録層高分子の融点以上に加

熱されるように、光吸収体の含有量及び記録層の膜厚を調整し、さらに、その上に、反射層を積層することにより形成される、記録部の凸部による位相差の変化を利用し、高い記録変調度を得る。消去は、記録部溝上に、低いパワーの連続光を照射することによる高分子記録層の熱的形状緩和により、記録部の凸部が平坦化されて完了する。

【0016】本発明において、透明基板としては、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、非晶質ポリオレフィン、ガラス等公知のものが用いられ、表面にサーボ用の案内溝を有している。サーボ用の案内溝は、通常、深さが1000~3000Å、溝幅が0.4μm以上であることが好ましい。溝形状は、V字溝でもU字溝でもよいが、消去特性の観点から、U字溝の方が好ましい。

【0017】誘電体層としては、SiO<sub>2</sub>、ZnS-SiO<sub>2</sub>、ZnS、TaO<sub>x</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等公知のものが用いられ、通常、膜厚は500Å以上が好ましい。膜厚が500Å以下ではポリカーボネート等の基板が変形層の希釈溶媒により変質する恐れがある。誘電体層は、光吸収の結果、記録層が発熱し基板材料を軟化させ変形させることを防ぐ機能も有している。また、ディスクの反射率を高くするために、複数の誘電体層を積層して、誘電体ミラーを形成してもよい。

【0018】また、記録層は、好ましくは、ハードセグメントとソフトセグメントからなる高分子、即ち、熱可塑性エラストマーを、クロロホルムや、クロロベンゼン、シクロヘキサノン等の極性溶媒で希釈した溶液を、通常、スピンコートすることにより得られる。記録層の膜厚は、通常、2000~8000Å程度が好ましい。記録層を形成する高分子は、その膜としての熱的、機械的特性が記録消去特性に大きく影響し、充分な特性を得るためには、20~600μmの膜としたときの動的弾性率が、ガラス転移温度T<sub>g</sub>±10℃の温度領域で、5倍以上変化することが好ましい。尚、ここでいうT<sub>g</sub>は、動的弾性率の測定において、tanδが極大値をとる温度である。本発明の記録層を形成する高分子としては、記録媒体の熱的安定性の観点から、T<sub>g</sub>は80℃以上のものが好ましい。

【0019】尚、ハードセグメントとしては、好ましくは、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられ、ソフトセグメントとしては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン、エチレン/プロピレン共重合ゴム、天然ゴム等が好ましく例示される。これらハードセグメントは、分子間力、水素結合により凝集し、力学的格子点を形成して形状の保持をするので、本発明においては、記録部の形成、消去の完成の役割を果たす。一方、ソフトセグメントは、非凝集性のものであり、室温以上の温度で加熱されることにより、振動、回転、並進モードが励起されるが、ハードセグメントにより、流動が抑制されている。

このソフトセグメントは、本発明においては、記録部の形状の制御に関わっている。

【0020】これら熱可塑性エラストマーは、格子点を形成する成分のT<sub>g</sub>温度近傍で急激に動的弾性率が低下して形成される軟化物の表面張力の違いで、急冷されて形成される部分の凹凸、形状変化の大きさが変わる。これら熱可塑性エラストマーを溶媒で希釈して膜を形成すると希釈溶媒や、乾燥条件等により動的弾性率が異なる。膜としての動的弾性率がT<sub>g</sub>±10℃の温度領域で5倍以上に変化しないものを用いると、消去可能な凹凸が形成されない。

【0021】また、記録層の膜厚は、記録部の凹凸形成に関わる、重要なパラメータである。膜厚が2000Å以下では、記録用レーザー光を照射した時の膜厚方向の最高温度到達点が記録層の上層あるいは、下層に近くなるため、凸部が形成されない。この場合には、記録部の消去が困難となる。また、膜厚が8000Åを超えると、記録層により案内溝がほぼ完全に埋められるために溝の形状効果が期待できず、消去が効率よく行えない。

【0022】記録層は、かかる熱可塑性エラストマーに、その光吸収により結果的にエラストマーを加熱し変形させるため、光吸収体を含有させる。光吸収体としては、通常、有機色素が用いられる。有機色素としては、通常、主減量開始温度が250℃以上、好ましくは、270℃以上のものが好適に用いられる。主減量開始温度が250℃を下まわると、記録や消去により色素が分解する恐れが生じる。なお、ここでいう主減量開始温度とは、TG（熱重量分析）-DTA（示差熱分析）曲線のTG曲線において、減量が20%を超える初めての減量過程の開始温度をいう。この減量開始温度は、示差熱天秤（セイコー電子工業）SSC5200HシリーズTG-DTA-320で試料重量5mgを窒素雰囲気中で昇温速度20℃/分で測定し、減量を示す接線と、ベースラインの交点より求めた温度である。

【0023】この有機色素を、記録層樹脂の溶媒に溶解し、記録再生光波長での反射率の虚数部kが0.05以上になるようにする。その際、kが小さい条件を望む時には、記録層の膜厚を厚くし、kが大きい条件を望む時には、記録層の膜厚を薄くして、記録用レーザー光照射により最高温度になる位置が、記録層の膜の上面近傍になることを防ぐ必要がある。有機色素としては、例えば、含金属アゾ系色素や、含金属インドアニリン系色素、フタロシアニン系色素があり、これらの有機色素を単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0024】反射層としては、通常、記録層を透過したレーザー光を効率良く反射する金属膜が用いられ、例えば、Al、Ag、AlTa合金、Au、Cu等が挙げられる。これらの金属を合金化したり、反射層の膜厚を最適化することにより熱伝導率を調節することができる。

反射層の膜厚は、通常、600Å以上が好ましく、記録

層の変形を抑制しすぎたり、記録消去感度を悪化させすぎない程度の膜厚が好ましい。

【0025】また、反射層の上に、誘電体層や、弾性率の大きい紫外線硬化樹脂層を積層してもよい。

【0026】

【実施例】

#### 実施例1

溝深さ1900Å、溝幅0.4μm、1.6μmピッチのU字型案内溝を有するポリカーボネート基板上に、酸化タンタル（屈折率2.1）を膜厚900Åにスパッタして誘電体層を形成した。スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体（数平均分子量5万）0.1gをクロロホルム（CHCl<sub>3</sub>）2.5gに溶解し、0.040gのNi-インドアニリン色素（主減量開始温度271℃）を混合し、さらに、シクロヘキサノンで2倍に希釈して得られた溶液を用いて、スピンコート法により膜厚調整しながら誘電体層上に記録層を形成した。さらに、記録層の上に、金を600Åスパッタして反射層とした。

【0027】得られた光ディスクの記録層の膜厚は2900Å、記録層の屈折率（n）は1.48、記録層の消衰係数（k）は0.28であり、未記録部の溝部の深さ（d）は900Å、未記録部の反射層の溝部の幅（γ）は0.6μmであった（STM（走査型トンネル顕微鏡）の測定結果による）。得られた光ディスクを、波長780nmの半導体レーザー評価機で、4m/s、記録パルス幅700ns、記録周波数500kHz、記録パワー9mWの記録条件で該溝部に記録したところ、位相差による反射光量の変化を読み取ったところ、変調度55%が得られ、図2とほぼ合致した結果（変調度58%）が得られた。記録後の記録部の溝部の深さ（d）をSTMで測定したところ、400Åであった（即ち、500Åの凸部が形成していた）。

\*【0028】この記録部は、4m/s、パワー2mWの連続光を照射することにより消去することができ、さらに記録消去の繰り返しを行うことができた。なお、記録層に用いた高分子は、T<sub>g</sub>（tanδ極大の時の温度）が100℃であり、膜厚90μmとしたときの90℃での動的弾性率は5.8×10<sup>9</sup>dyne/cmであり、102℃での動的弾性率は6.8×10<sup>9</sup>dyne/cmであり、T<sub>g</sub>±10℃領域の動的弾性率の変化は8.5倍（オリエンテック社製、レオバイブロンDDV-2-E P、110Hz、2℃/minで測定）であった。

【0029】また、上記と同じ構成の光ディスクを用いて、上記と同様にして記録し、記録前後での400Åの膜厚変化を、反射率変化のみで読み取ったところ、変調度は18%（記録前が18%、記録後が22%）であった。

【0030】

【発明の効果】位相差を利用することにより、記録前後の膜厚の変化量が微少であっても大きな記録変調度を有し、成膜の膜厚マージンの大きい書換え可能な光記録方法および光記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】反射光量を計算するための各パラメータと光ディスク部位の関係を示す図である

【図2】溝深さdにおける溝幅γと反射率の関係を示すグラフである。

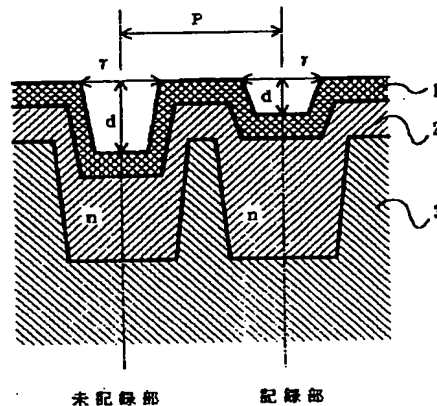
【図3】記録層の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1で得られた光ディスクの記録層の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

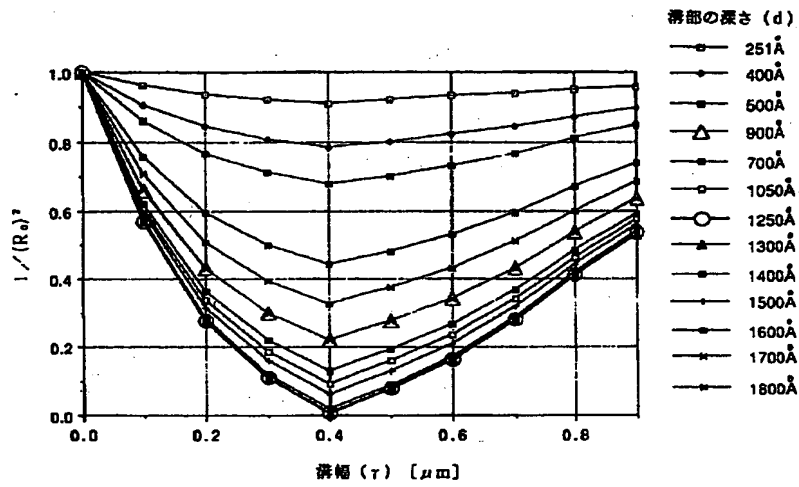
【符号の説明】

- 1 反射層
- 2 記録層
- 3 基板

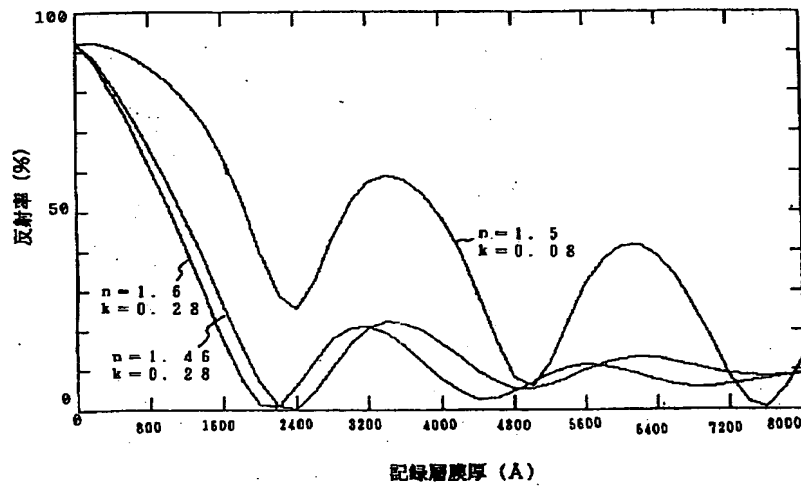
【図1】



【図2】

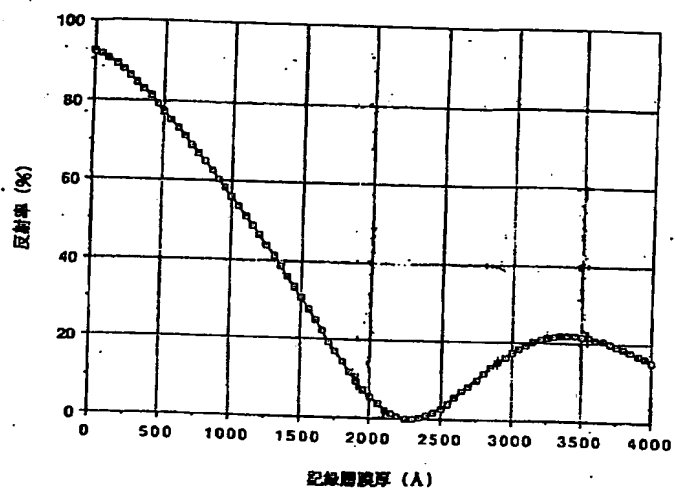


【図3】





【図4】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**